

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-248880

(43)Date of publication of application : 04.09.1992

---

(51)Int.Cl.

C09D 11/00

B41J 2/01

C09D 11/02

---

(21)Application number : 03-000943

(71)Applicant : SEIKO EPSON CORP

(22)Date of filing : 09.01.1991

(72)Inventor : SANO YUKARI  
TAKEMOTO KIYOHICO

---

## (54) INK JET RECORDING

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To improve printing stability of the subject ink jet recording by making a jet nozzle plate of a plastic or a metal and using an ink capable of keeping the water repellency of the nozzle plate.

**CONSTITUTION:** A jet nozzle plate of an ink jet unit is made of glass, a metal such as gold or Ni or a plastic such as PE, PS or polyethylene terephthalate, and an ink preferably containing a fluorine-based surfactant and capable of keeping the difference between the initial angle of contact with the above-mentioned jet nozzle plate and that after immersion thereof in the ink in a circumstance of 60° C for 5 days within a range of  $\pm 5^\circ$  , is used.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-248880

(43) 公開日 平成4年(1992)9月4日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 11/00	P S Z	6939-4 J		
B 4 1 J 2/01				
C 0 9 D 11/02	P T H	6939-4 J		
		8703-2 C	B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数3(全6頁)

(21) 出願番号	特願平3-943	(71) 出願人	000002369 セイコーエプソン株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
(22) 出願日	平成3年(1991)1月9日	(72) 発明者	佐野ゆかり 長野県諏訪市大和3丁目3番5号セイコーエプソン株式会社内
		(72) 発明者	竹本清彦 長野県諏訪市大和3丁目3番5号セイコーエプソン株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 鈴木 喜三郎 (外1名)

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録方法

(57) 【要約】

【構成】 インクジェット記録方法において、インク吐出装置の吐出ノズル面がプラスチックまたは金属で、該吐出ノズル面に対するインクの初期の接触角と、そのノズルプレートを60℃以上の環境で5日間インクに浸漬した後の接触角との差が±5℃以内である水性インクであり、さらに該水性インクがフッ素系界面活性剤を含むことを特徴とする。

【効果】 吐出ノズル面の撥水性が保たれ、印字安定性が向上する。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】インクジェット記録方法において、インク吐出装置の吐出ノズル面がプラスチックまたは金属で、該吐出ノズル面に対するインクの初期の接触角とそのノズルプレートを60℃以上の環境で5日間インクに浸漬した後の接触角との差が±5°以内である水性インクを用いることを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項2】前記水性インクがフッ素系界面活性剤を含むことを特徴とする請求項1に記載のインクジェット記録方法。

【請求項3】前記吐出ノズル面が撥水処理されている吐出ノズル面であることを特徴とする請求項1に記載のインクジェット記録方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はインクジェット記録方法に関するものであり、特に印字安定性を向上させたインクジェット記録方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】インクジェット記録方法は、記録時の騒音の発生が少ないノンインパクト記録方式であって、且つ、高速印字が可能であり、しかも、普通紙に特別の定着処理を必要とせず記録の行える極めて有用な記録方式であると認められている。

【0003】インクジェット記録方法とは、要するに、微小ノズルからインク滴を印刷媒体に向かって飛翔させ、記録媒体上で画像を形成するものである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】前記の記録法に使用されるインク吐出装置においてはいろいろなタイプがあるが、例えば、ノズルプレート前面のインクの濡れ性が良いインク吐出装置の場合、いかに均一に濡らすようにするかが課題である。しかし、ノズルプレート全面を濡らさないことを前提に記録を行うインク吐出装置の場合、インクに含まれる染料が親水基と疎水基を持つ界面活性剤的な効果を持つため、長期の使用を続けることにより徐々にノズルプレート前面を濡らすようになりノズル口周縁にインク溜りができ、印字の際にそのインク溜りにインク滴が引っ張られ、ドット抜けや飛行曲がりが起こり印字品質の低下を招くというような問題があった。

【0005】本発明は前記のような問題点を解決するものであり、その目的はインクジェット記録方法において吐出インク滴のドット抜けや飛行曲がりを防止し、高品質の印字の得られるインクジェット記録方法を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明のインクジェット記録方法はインク吐出装置の吐出ノズル面がプラスチックまたは金属で、ノズルプレート面に対するインクの初期の接触角とそのノズルプレートを60℃以上の環境で

2

5日間インクに浸漬した後での接触角との差が±5°以内であるフッ素系界面活性剤を含む水性インクを用いることを特徴とする。また前記吐出ノズル面が撥水処理されている吐出ノズル面でさらにフッ素系界面活性剤を含む水性インクを用いることを特徴とする。

【0007】具体的には、フッ素系界面活性剤は一般には単体もしくは水、アルコール類、多価アルコール類、エーテル系溶剤、フッ素系溶剤等に溶解した状態で容易に入手可能である。例をあげれば、フロラードFC-93、FC-95、FC-98、FC-129、FC-134、FC-170、FC-430（いずれも3M社製）、サーフロンS-111、S-112、S-121、S-131、S-141、S-381、S-382（旭硝子株式会社製）等がある。

【0008】吐出ノズル面の材質としてはガラスや、金、ニッケル等の金属や、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、AS樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート（PC）、ポリサルフォン（PS）、ポリアミド、ポリアセタール、ポリメチルメタクリレート、ポリフェニレンエーテル、ポリアリルエーテル、ポリアリルサルフォン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルサルフォン、ポリエーテルエーテルケトン、ジアリルフタレート樹脂、液晶ポリマー、フッ素系ポリマー、ユリア樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂等のプラスチックや、フォトレジスト等の感光性樹脂やAPO（三井石油化学）ZEON EX（日本ゼオン）等があげられる。

【0009】又、吐出ノズル面の撥水処理としてはフッ素系樹脂（分子中の疎水基の水素原子の一部または全部をフッ素原子で置換した構造のフッ化炭素系化合物）、フッ素系界面活性剤（カチオン系、アニオン系、非イオン系の分子構造中にフッ素原子を有する化合物）をあげることができる。また、フッ素系シリコン、フッ素系グリース等があげられる。

【0010】前記の物質をスプレー塗布やスパッタリングのような方法で吐出ノズル面にコーティングすることができる。

【0011】また、本発明のインクには粘度調整、表面張力調整、pH調整、導電率調整、防腐、金属塩析出防止等の目的で、グリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール#200、#300、#400、メタノール、エタノール、トリエタノールアミン、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、ホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジエチルエタノールアミン、N-メチル-2-ピロリドン等の水溶性有機溶剤、アニオン系、カチオン系、ノニオン系の各種界面活性剤、水酸化カリウム、エチレンジアミン四酢酸-2-ナトリウム（EDTA）等が添加剤として使用できる。

## 【0012】

【実施例】本発明を実施例に基づき詳細に説明する。

## 【0013】実施例1

C.I. Direct Black 154	5wt%
ジエチレングリコール	20wt%
フロラードFC-430	
(3M社製フッ素系界面活性剤)	0.02wt%
純水	74.98wt%

以上の組成の混合物を60℃において1時間加熱攪拌する。得られた溶解液を孔径10μmのメンブレンフィルタによって濾過してゴミを除去し、インクとした。

## 【0014】実施例2

C.I. Direct Black 168	1wt%
グリセリン	25wt%
水酸化カリウム	1wt%
フロラードFC-129	
(3M社製フッ素系界面活性剤)	0.005wt%
純水	72.995wt%

実施例1と同様に上記組成のインクを調整した。

## 【0015】実施例3

C.I. Direct Black 168	3wt%
トリエタノールアミン	15wt%
n-プロパノール	3wt%
フロラードFC-95	
(3M社製フッ素系界面活性剤)	2wt%
EDTA	0.2wt%
純水	76.8wt%

実施例1と同様に上記組成のインクを調整した。

## 【0016】実施例4

カーボンブラックMA-100	
(三菱化成製)	10wt%
ソルバス12000	
(分散剤-I. C. I社製)	0.5wt%
グリセリン	10wt%
エタノール	5wt%
フロラードFC-170C	
(3M社製フッ素系界面活性剤)	0.1wt%
フロラードFC-135	
(3M社製フッ素系界面活性剤)	0.1wt%
純水	74.3wt%

以上の組成の混合物に、平均粒径1μmのガラスビーズを混合物と同体積加え、サンドミルによって3時間粉碎、分散する。得られた分散液を孔径25μmのメンブレンフィルタによって濾過してゴミ及び粗大粒子等を除去し、インクとした。

## 【0017】比較例1

C.I. Direct Black 154	5wt%
ジエチレングリコール	20wt%
純水	75wt%

実施例1と同様に上記組成のインクを調整した。

## 【0018】比較例2

C.I. Direct Black 154	1wt%
グリセリン	25wt%
水酸化カリウム	1wt%
純水	73wt%

実施例1と同様に上記組成のインクを調整した。

## 【0019】比較例3

C.I. Direct Black 168	3wt%
トリエタノールアミン	15wt%
n-プロパノール	3wt%
ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム	
(炭化水素系界面活性剤)	2wt%
EDTA	0.2wt%
純水	76.8wt%

実施例1と同様に上記組成のインクを調整した。

## 【0020】比較例4

カーボンブラックMA100	
(三菱化成製)	10wt%
グリセリンモノステアレート	
(分散剤)	0.5wt%
グリセリン	10wt%
エタノール	5wt%
ポリエチレングリコール#400モノラウレート	
(炭化水素系界面活性剤)	0.2wt%
純水	74.3wt%

実施例4と同様に上記組成のインクを調整した。また、使用したノズルプレートはプラスチックでは、A；ポリサルフォンとB；ポリカーボネート、金属では、C；金とD；ニッケル、撥水処理を施したヘッドでは、E；ニッケルに共析メッキ（ニッケルにフッ素系樹脂を分散させておき、それを厚さ1～2μmにメッキする）を施したものとF；ニッケルにフッ素系樹脂を蒸着したものの合計6種類である。

【0021】実施例1～4及び比較例1～4のインクのそれぞれ6種類のノズルプレートに対する接触角とさらに60℃以上の環境（具体的にはインクとして組成の変わらない範囲で60℃～80℃の環境）で5日間上記8種類のインクに浸漬した後、ヘッドを十分水洗いし、乾燥させたものの各ノズルプレートに対する接触角を測定した。ただし、60℃以上の環境に5日間浸漬する意味は、常温で5年以上浸漬するという評価の加速試験である。その結果を表1に示す。

【0022】尚、接触角は25℃の環境でFACE自動接触角計CA-Z型（協和界面化学（株））によって60秒後の測定値である。

## 【0023】

## 【表1】

ノズル	インク	初期値	浸漬後	前後の差
A	実施例 1	55.1	55.8	+0.7
	実施例 2	56.6	56.2	-0.4
	実施例 3	57.0	56.5	-0.5
	実施例 4	56.2	56.0	-0.2
	比較例 1	65.6	31.2	-34.4
	比較例 2	65.9	31.8	-34.1
	比較例 3	66.2	33.0	-33.2
	比較例 4	65.4	31.7	-33.7
B	実施例 1	54.9	54.7	-0.2
	実施例 2	56.2	56.3	+0.1
	実施例 3	57.3	56.9	-0.4
	実施例 4	55.1	54.8	-0.3
	比較例 1	66.9	30.9	-36.0
	比較例 2	67.4	32.5	-34.9
	比較例 3	67.6	33.3	-34.6
	比較例 4	66.2	31.5	-34.7
C	実施例 1	50.3	51.0	+0.7
	実施例 2	50.3	49.8	-0.5
	実施例 3	50.5	49.2	-1.6
	実施例 4	50.0	48.6	-1.1
	比較例 1	60.1	38.6	-21.5
	比較例 2	61.2	39.3	-21.8
	比較例 3	62.2	39.4	-22.8
	比較例 4	61.7	38.9	-22.8
D	実施例 1	59.8	59.6	-0.3
	実施例 2	60.2	60.9	+0.7
	実施例 3	60.8	59.9	-0.9
	実施例 4	60.4	59.1	-1.3
	比較例 1	64.3	34.0	-30.3
	比較例 2	64.7	35.2	-29.5
	比較例 3	65.9	35.6	-30.3
	比較例 4	65.6	33.1	-32.5
E	実施例 1	71.6	70.2	-1.4
	実施例 2	75.0	74.8	-0.2
	実施例 3	75.3	76.0	+0.7
	実施例 4	72.6	73.3	+0.6
	比較例 1	95.3	28.0	-67.3
	比較例 2	97.5	32.7	-64.8
	比較例 3	96.2	33.6	-62.6
	比較例 4	95.8	28.9	-66.6
F	実施例 1	104.3	104.9	+0.6
	実施例 2	90.8	90.1	-0.7
	実施例 3	105.4	104.2	-1.2
	実施例 4	98.3	98.1	-0.2
	比較例 1	104.2	37.8	-66.4
	比較例 2	90.4	33.2	-57.2
	比較例 3	105.6	38.6	-69.0
	比較例 4	98.9	34.3	-64.6

【0024】さらに、ノズルプレートとしてプラスチックの代表としてBを、金属の代表としてCを、撥水処理を施したノズルプレートの代表としてFの3種類を選び（ノズルの基板はノズルプレートが接着できるものならどのような種類でもよい）、それらの印字安定性試験、

印字品質（飛行曲がり）を評価した結果を表2に示す。

尚、表には掲げないが他のノズルプレートA、D、Eに関しても同様の結果が得られる。

【0025】

【表2】

ノズル プレート	インクの種類	印字 安定性	印字品質	
			初期	最後
B	実施例1 実施例2 実施例3 実施例4	◎ ◎ ◎ ◎	◎ ◎ ◎ ◎	◎ ◎ ◎ ◎
	比較例1 比較例2 比較例3 比較例4	× × × ×	◎ ◎ ◎ ◎	× × × ×
C	実施例1 実施例2 実施例3 実施例4	◎ ◎ ◎ ◎	◎ ◎ ◎ ◎	◎ ◎ ◎ ◎
	比較例1 比較例2 比較例3 比較例4	× × × ×	◎ ◎ ◎ ◎	× × × ×
F	実施例1 実施例2 実施例3 実施例4	◎ ◎ ◎ ◎	◎ ◎ ◎ ◎	◎ ◎ ◎ ◎
	比較例1 比較例2 比較例3 比較例4	△ △ △ △	◎ ◎ ◎ ◎	△ △ △ △

## 【0026】印字安定性試験

連続印字30万ラインを行いトータル印字ライン数をその間に発生したドット抜けの回数で割り、平均印字ライン数を算出する。その値により、以下の判断基準にしたがって判断する。

- 【0027】1万ライン以下                   ×  
1万～3万ライン                   △  
3万～5万ライン                   ○  
5万～                               ◎

## 印字品質（飛行曲がり）

1ページの連続印字を行った後、30秒待機させ再度印字をさせる。そのときの印字状態を確認し、飛行曲がりの有無をチェックし、以下の判断基準にしたがって判断する。

- 【0028】全く曲がらない                   ◎  
やや曲がるが文字に影響ない           ○  
曲がりが発生し文字に影響を与える   △  
ひどく曲がり文字が読み取れない       ×

接触角を測定することの意義は、その値によってノズルプレート面の濡れの状態が予測できるからである。即ち、接触角の値が大きいほどノズルプレート面の濡れが悪い、つまり撥水効果が高いことを表し、接触角の値が小さいほどノズルプレート面の濡れが良いことを表している。

【0029】実際、表1から比較例1～4のインクでは60℃以上の環境で5日間ノズルプレート部材を浸漬した後の接触角が著しく低下しているのに対して、実施例1～4のインクでは殆ど接触角の変化がみられない。ま

た、実施例1～4のインクでは60℃以上の環境で5日間浸漬後のヘッドを水洗いした際、ノズルプレート面から水滴が転がるように落ちるが、比較例1～4のインクではノズルプレート全面に水が薄い膜を作るようにべったりと付着した。このことから、比較例1～4のインクに浸漬したことでノズルプレート面の濡れが良くなってしまったことがわかる。この比較例1～4のようにインクの履歴が残るとノズルプレート面の濡れむらにつながり、飛行曲がりを起こすようになる。逆に、実施例1～4のような撥水効果の高いインクを使用することによってノズル口周縁にはインク溜りが発生することがなく、従来のような飛行曲がりや印字品質の低下は起こらなくなる。さらに吐出ノズル面に撥水処理を施されたヘッドを用いればその効果がより高まることが分かる。

【0030】また表2より、比較例1～4に関しては、表1で示した接触角で裏付けられるようにどのノズルプレートでも印字安定性、飛行曲がりとも初期はよいのだが、しだいに劣化してゆき、表に示すような結果になる。しかし、実施例1～4のインクを使用すると濡れむらに起因する飛行曲がりが起こらず印字安定性が非常によい。撥水処理を施したヘッドを使用すれば、さらにその効果が高まることがわかる。

## 【0031】

【発明の効果】以上述べたように本発明によれば、インクジェット記録方法において、インク吐出装置のノズルプレート面がプラスチックまたは金属でノズルプレート面に対するインクの初期の接触角とそのノズルプレート

面を60℃以上の環境で5日間インクに浸漬した後の接触角との差が±5°以内であるフッ素系界面活性剤を含む水性インクを用いれば、吐出ノズル面の撥水性が保たれ、印字の際にドット抜けや飛行曲がりが起こることな

く安定した印字が得られる。

【0032】また、この効果は吐出ノズル面に撥水処理が施されたインク吐出装置で前記フッ素系界面活性剤を含むインクを印字する場合に大きいものである。